

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-002683

(43)Date of publication of application : 07.01.1992

(51)Int.Cl.

C30B 13/34  
C30B 29/16

(21)Application number : 02-099910

(71)Applicant : CHICHIBU CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1990

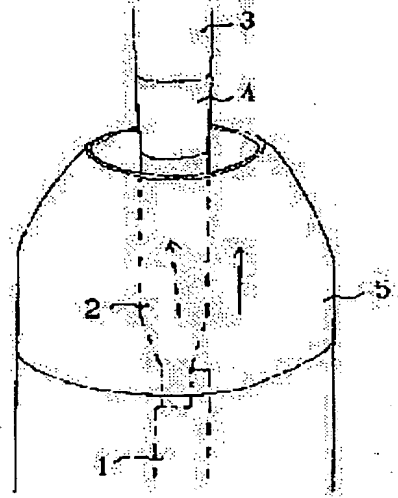
(72)Inventor : ARAI TOSHIMASA  
HORINO HIROYUKI  
SUGANO HIROKO  
HOSOKAWA TADATOSHI

## (54) PRODUCTION OF RUTILE SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable the production of a large-sized rutile single crystal using a floating zone process by specifying the growing axis of the crystal.

**CONSTITUTION:** In the production of a rutile single crystal by floating zone process, the direction of the growing axis of the crystal (the direction of arrow shown by solid line) is set to be [001] axis. The angle between the direction of the crystal growth axis and the [001] axis of the seed crystal 2 (the direction of arrow shown by dotted line) is preferably  $\geq 15^\circ$  (especially  $\leq 3^\circ$ ). In the figure, 1 is supporting rod; 3 is raw material rod; 4 is floating material; 5 is crystal heating apparatus.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-2683

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月7日

C 30 B 13/34  
29/16

8924-4G  
7158-4G

審査請求 有 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ルチル単結晶の製造方法

⑯ 特 願 平2-99910

⑰ 出 願 平2(1990)4月16日

⑱ 発 明 者 新 井 利 昌 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社  
開発本部内  
⑱ 発 明 者 堀 野 浩 幸 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社  
開発本部内  
⑱ 発 明 者 菅 野 宏 子 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社  
開発本部内  
⑱ 発 明 者 細 川 忠 利 埼玉県熊谷市大字三ヶ尻5310番地 秩父セメント株式会社  
開発本部内  
⑲ 出 願 人 秩父セメント株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番6号 日本工業倶楽部内  
⑳ 代 理 人 弁理士 石井 紀男

明 細 書

1. 発明の名称

ルチル単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) フローティングゾーン法を用いてルチル単結晶を製造する方法において、結晶の成長軸方向が[001]軸であることを特徴とするルチル単結晶の製造方法。

(2) 結晶成長軸の方向と種子結晶の[001]軸とのなす角は15°までの範囲内とすることを特徴とする請求項1項記載のルチル単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明はルチル( $\text{TiO}_2$ )単結晶の製造方法に関する。

(従来の技術)

ルチル単結晶は高精度光学部品として注目されており、各種の製造方法が既に提案されている。

例えば特公平2-5720号公報では、良質のルチル結晶を得るためには融液の固化に際して1種類だけの結晶相を品出することの必要性を挙げ、そのためには融液から結晶を成長させるに際し、結晶成長における雰囲気中の酸素分圧を $3 \times 10^{-2}$ 気圧以下の範囲とすれば良いことを提案している。

(発明が解決しようとする課題)

上記した従来方法を適用する時、例えばフローティングゾーン法を用いて、ルチル単結晶の直径が15mm程度までのものを育成する場合は、従来例として記載された方法のみで殆んど問題はない。しかし直径が15mm以上のもの場合は、前記従来方法では結晶を製造することができなかった。

即ち、フローティングゾーン法は種子結晶と原料棒との間を加熱して浮遊体を形成するものであるが、結晶口径が大きくなるに伴ない、浮遊体の量が増大して重量が大きくなる結果、表面張力では浮遊体を保持することができなくなり、浮遊体が垂れ落ちてしまうためである。

本発明は上記問題点を解決するためになされた

ものであり、大形の結晶を得ることの可能なルチル単結晶の製造方法を提供することを目的としている。

#### [発明の構成]

(課題を解決するための手段と作用)

上記目的を達成するため、本発明はルチル( $\text{TiO}_2$ )単結晶をフローティングゾーン法にて製造するに際し、結晶の成長軸方向が $[001]$ 軸であるようにした。

第1図は浮遊体付近の詳細図であり、保持棒1に種子結晶2を取付け、原料棒3との間に浮遊体4があって、これが加熱された状態を示し、一部が結晶保温装置5に覆われている。なお点線矢印は種子の $[001]$ 軸方向を示し、実線矢印は結晶の成長方向を示す。そして結晶成長軸の方向と種子結晶の $[001]$ 軸とのなす角は $15^\circ$ までの範囲がよく、望ましくは $3^\circ$ 以内であれば更によい。一方、 $30^\circ$ 以上の場合は浮遊体を保持することは非常に困難である。

ここで種子の $[001]$ 軸を結晶の成長軸とし

結晶成長終了まで流し続け、フローティングゾーン法の常法に従って結晶育成操作を行ない、青黒色の結晶を得た。この場合の育成条件は原料棒及び種子結晶の回転速度が逆方向に夫々25回/分であり、結晶成長速度は3mm/時間であった。得られた結晶を $800^\circ\text{C}$ 、48時間空気中で焼鈍した結果、僅かに黄色を帯びた透明な結晶体を得た。この結晶から成長方向及び垂直方向に平行な面を持つ試料を切り出して光学研磨をした後、偏光顕微鏡で調べた結果、歪、気泡及びサブグレイン組成などが検出されない、良質なルチル単結晶であることが判った。

なお、種子結晶として成長方向に対し $45^\circ$ となるものと、 $90^\circ$ となるものを準備し、上記したのと全く同様の操作を行なって結晶育成を試みたが、浮遊体を保持することができずに垂れ落ちてしまうため、結晶を育成することができなかった。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明によればフローティングゾーン法によってルチル単結晶を製造する

た場合に、浮遊体が保持し易いことは実験的な事実であって、何故保持し易いかは明らかではない。しかしながらルチルの結晶面のうち成長し易い面が $(110)$ 面、即ち、成長の遅い軸方向が $[110]$ 軸方向であることと関係しているものと考えられる。即ち、 $[001]$ 軸成長の場合は $(110)$ 面ファセットは固液界面のどこにも出現せず、他の軸方向で育成すると、固液界面内に $(110)$ ファセットが形成され、固液界面が浮遊体を保持しにくい形状となるためと考えられる。

#### (実施例)

以下に実施例を説明する。

市販の $\text{TiO}_2$  (99.98%)粉末を1ton/cdの静水圧で棒状にラバープレス成形し、 $1400^\circ\text{C}$ の空气中で焼結した。これを回転精円面鏡を用いた集光フローティング法単結晶製造装置に原料として装填し、種子結晶の軸方向を $[001]$ 軸方向とした。浮遊体の近傍には結晶保温装置を取付けた。そして、雰囲気中の酸素分圧を制御するために結晶室内に $\text{CO}_2$ を導入し、2ℓ/分の流量で

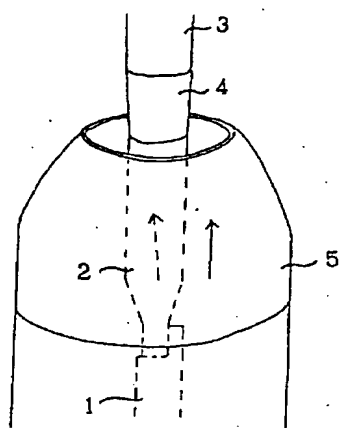
に際し、結晶の成長軸方向が $[001]$ 軸であるようにしたので、結晶口径が15mmφ以上の大きなルチル単結晶が得られるようになった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は結晶育成に際しての浮遊体付近の詳細図である。

- |          |        |
|----------|--------|
| 1…保持棒    | 2…種子結晶 |
| 3…原料棒    | 4…浮遊体  |
| 5…結晶保温装置 |        |

特許出願人 秩父セメント株式会社  
代理人 弁理士 石 井 紀 男



第 1 図